

A9

FOAMED BODY FOR LIGHT OUTSOLE OF SHOES

Patent number: JP2002034601
Publication date: 2002-02-05
Inventor: YABUSHITA HITOHIRO; HARANO KENICHI;
KAMIMURA TAKUO
Applicant: ASICS CORP
Classification:
- international: A43B1/00; A43B13/04; C08J9/06; C08L9/02; C08L23/08
- european:
Application number: JP20000227906 20000727
Priority number(s):

Report a data error here

Abstract of JP2002034601

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a foamed body for outsole of shoes furnished with light and good stability, cushionlike quality, and a durability which is required for outsole of shoes, together with excellent foamed nature, adhesiveness, processability, and wet gripping property.

SOLUTION: This foamed body for a light outsole of shoes is produced by foaming the elements which contain hydrogenated nitrile butadiene rubber(H-NBR), H-NBR grafted with polymer of metallic salt of unsaturated carboxylic acid ethylene (PMCE.H-NBR), and ethylene vinyl acetate copolymer(EVA).

Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-34601
(P2002-34601A)

(43) 公開日 平成14年2月5日(2002.2.5)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
A 4 3 B 1/00		A 4 3 B 1/00	4 F 0 5 0
13/04		13/04	A 4 F 0 7 4
C 0 8 J 9/06	C E Q	C 0 8 J 9/06	C E Q 4 J 0 0 2
C 0 8 L 9/02		C 0 8 L 9/02	
23/08		23/08	
審査請求 有 請求項の数 7 O L (全 5 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-227906(P2000-227906)

(22) 出願日 平成12年7月27日(2000.7.27)

(71) 出願人 000000310

株式会社アシックス

兵庫県神戸市中央区港島中町7丁目1番1

(72) 発明者 荻下 仁宏

兵庫県神戸市中央区港島中町7丁目1番1

株式会社アシックス内

(72) 発明者 原野 健一

兵庫県神戸市中央区港島中町7丁目1番1

株式会社アシックス内

(74) 代理人 100081536

弁理士 田村 巖

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 軽量靴底用発泡体

(57) 【要約】

【課題】 軽量で安定性、クッション性に優れ、かつ靴の外底に要求される耐久性を備えた靴底用発泡体であって、また、優れた発泡性、接着性、加工性、ウェットグリップ性を備えた靴底用発泡体を提供する。

【解決手段】 水素化ニトリルブタジエンゴム(H-NBR)、エチレン性不飽和カルボン酸金属塩のポリマーでグラフトされたH-NBR(PMCE・H-NBR)、及びエチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)を含有する組成物を発泡させて得られる軽量靴底用発泡体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水素化ニトリルブタジエンゴム(H-NBR)、エチレン性不飽和カルボン酸金属塩のポリマーでグラフトされたH-NBR(PMCE・H-NBR)、及びエチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)を含有する組成物を発泡させて得られる軽量鞋底用発泡体。

【請求項2】 H-NBR及びPMCE・H-NBRの合計が50phr以上、EVAが3phr以上である請求項1に記載の軽量鞋底用発泡体。

【請求項3】 H-NBR及びPMCE・H-NBRの合計が50~97phr、EVAが3~25phr、その他のゴム、樹脂が0~47phrである請求項2に記載の軽量鞋底用発泡体。

【請求項4】 H-NBRとPMCE・H-NBRの割合が5~95/95~5(重量比)である請求項1に記載の軽量鞋底用発泡体。

【請求項5】 EVAが3~20phrで、かつ比重が0.45以下である請求項1に記載の軽量鞋底用発泡体。

【請求項6】 PMCE・H-NBRがポリメタクリル酸亜鉛でグラフトされたH-NBR(PZnMA・H-NBR)である請求項1に記載の軽量鞋底用発泡体。

【請求項7】 2次加熱成型加工法により得られることを特徴とする請求項1~6のいずれかに記載の軽量鞋底用発泡体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は軽量で安定性、クッション性に優れ、かつ靴の外底に要求される耐久性を備えた鞋底用発泡体に関するものである。ここで鞋底としては、発泡体からなるものであれば、構造に関わらず、外底、中間底(ミッドソール)及びこの両者が一体となったもの等を含み、鞋底に部分的に使用される場合も含まれる。

【0002】

【従来の技術】スポーツ靴は、消費者からの軽量化要望が高く、鞋底材も軽量化の対象となっている。軽量化対策として、従来より鞋底材に発泡体が用いられてきた。しかし、鞋底に要求される耐久性を維持するためには、軽量化に限界があり、発泡体の比重は0.45を越える必要があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】水素化ニトリルブタジエンゴム(以下H-NBRという)、及び、エチレン性不飽和カルボン酸金属塩のポリマーでグラフトされたH-NBR(以下PMCE・H-NBRという)は、ジエン系ゴムやエチレン-酢酸ビニル共重合体(以下EVAという)、シンジオタクチック1,2-ポリブタジエン(RB)など鞋底用発泡体に使われているポリマーと比

べ、非常に高強度で耐摩耗性に優れているが、粘度が高く、硬度が低いという問題点があった。このため、鞋底材として十分な機能をもった高発泡な製品を得ることが困難である。例えば、発泡鞋底材としては、安定性、クッション性、耐久性などの機能面を満足させるには発泡体の表面硬度は65~75度(JIS-C硬度)が適当であるが、H-NBR、及び、PMCE・H-NBRを比重0.45以下の高発泡体とした場合、上記表面硬度が60度(JIS-C硬度)以上の成型品を得ることは困難である。

【0004】さらに、H-NBR、PMCE・H-NBRは、靴の成型に使用される接着剤との接着性が非常に悪く、鞋底成型・組み立て工程においても困難な問題がある。加えて粘度が高いため練り加工性、発泡性も非常に悪く、発泡倍率を高くすることができない。また、ウェットグリップ性すなわち水で濡れた路面やマンホールなど鉄板の上でのグリップ性が悪いという問題がある。

【0005】本発明の課題は軽量で安定性、クッション性に優れ、かつ靴の外底に要求される耐久性を備えた鞋底用発泡体を提供することにある。また本発明の課題は優れた発泡性、接着性、加工性、ウェットグリップ性を備えた鞋底用発泡体を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は水素化ニトリルブタジエンゴム(H-NBR)、エチレン性不飽和カルボン酸金属塩のポリマーでグラフトされたH-NBR(PMCE・H-NBR)、及びエチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)を含有する組成物を発泡させて得られる軽量鞋底用発泡体に係る。本発明においては高強度・高耐摩耗性であるH-NBR、PMCE・H-NBRを主成分とした配合物にEVAをブレンドすることで前記課題を全て解決することができる。

【0007】H-NBR又はPMCE・H-NBRの一例であるPZnMA・H-NBRを用いた組成物としては例えば特許第2982483号(特開平5-271474号)にH-NBR、シリコンゴム、メタアクリル酸亜鉛、有機過酸化物を配合したゴム組成物が、自動車、建設機械などのホース類等に用いられることが知られているが、この特許にはEVAを併用した場合に軽量、安定性、クッション性、耐久性等に優れた鞋底用発泡体得られることについては記載がない。

【0008】また特開平9-208792号にはカルボン酸エステルでグラフトされた水素化ニトリルブタジエンエラストマーと、前記エラストマーの硬化剤と、充填材、顔料、着色剤およびそれらの混合物からなる群より選択される少なくとも1種の添加物を含むブレンドからなることを特徴とする硬化組成物よりゴルフボールが得られることが記載され、その他の用途として靴のソールが製造できる旨の記載がある。しかしこの組成物を発泡させることや、EVAと混合して発泡させた場合に上

記優れた靴底用発泡体が得られることについては記載がない。

【0009】特開平11-147402号にはH-NBRにメタクリル酸亜鉛を配合した組成物をビードトウ部の少なくとも一部に配置した空気入りタイヤが記載されている。しかしこの組成物を発泡させることや靴底材に用いることについては記載はなく、ましてEVAと混合して発泡させた場合に上記優れた靴底用発泡体を得られることについては記載がない。

【0010】本発明においては、H-NBRとPMCE・H-NBRを併用し、かつこれにEVAを配合することにより、初めて本発明の目的を達成することができるものである。

【0011】

【発明実施の形態】本発明において、H-NBRはニトリルブタジエンゴム(NBR)を公知の方法で部分的にまたは完全に水素化して得られるものである。NBRは公知のものを用いることができるが、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル、その他の不飽和ニトリル等のニトリル成分と、ブタジエン、ジメチルブタジエン、イソプレン、ペンタジエン、その他の共役ジエン成分を共重合して得られる共重合体、さらにこれらモノマーに加えて共重合可能なエチレン性不飽和モノマーを共重合して得られる共重合体などを例示できる。これは例えば日本ゼオン(株)の市販品である、Zetpol 0020、2021、1010、1020、1020S、1020SG、1020M、1020L、2000、2000L、2010、2010H、2010L、2011、2011L、2020、2020S、2020SG、2020L、2030Lなどとして入手可能である。

【0012】本発明において、PMCE・H-NBRは上記H-NBRにエチレン性不飽和カルボン酸金属塩のポリマーをグラフトすることにより得られる。エチレン性不飽和カルボン酸金属塩としては、カルボキシル基を有する炭素数5以下のエチレン性不飽和カルボン酸と金属とがイオン結合した構造を持つものであればよい。エチレン性不飽和カルボン酸の例としては、アクリル酸、メタクリル酸等のモノカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等のジカルボン酸等が例示でき、マレイン酸モノメチル、イタコン酸モノエチル等の不飽和カルボン酸の炭素数1～8のアルキル基を有するモノエステル化合物等を使用することもできる。金属としては、上記エチレン性不飽和カルボン酸と塩を形成するものであれば特に制限されないが、通常、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、バリウム、チタン、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、アルミニウム、錫、鉛等を使用でき、これらの中でも強度特性の点から、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、アルミニウムが適しており、特に亜鉛が好ましい。上記のエチレン性不飽和カルボン酸と金属との

モル比は、1/0.5～1/3の範囲が好ましい。

【0013】これらのうち代表例としてポリメタクリル酸亜鉛でグラフトされたH-NBRを挙げることができる。これはH-NBRにポリメタクリル酸亜鉛をグラフトすることにより得られ、例えば日本ゼオン(株)の市販品である、ZSC2295、ZSC2295R、ZSC2295L、ZSC2295N、ZSC225Nなどとして入手可能である。

【0014】本発明において、EVAは公知のものを用いることができる。これは例えば住友化学工業(株)の市販品である、エバテートD2011、エバテートH2021、東ソー(株)の市販品であるウルトラセン540、ウルトラセン631などとして入手可能である。

【0015】本発明においてはH-NBRとPMCE・H-NBRの合計が50phr以上、EVAが3phr以上とするのが好ましい。ここでphrとは、原材料(H-NBR、PMCE・H-NBR及びその他のゴム、樹脂)の総和を100重量部とした場合の各材料の配合量を示す。

【0016】本発明においては特にH-NBR及びPMCE・H-NBRの合計が50～97phr、EVAが3～25phr、その他のゴム、樹脂が0～47phrの範囲で用いるのが好ましい。更にはH-NBR及びPMCE・H-NBRの合計が60～90phr、EVAが5～10phr、その他のゴム、樹脂が0～35phrの範囲で用いるのが好ましい。本発明においてはH-NBR及びPMCE・H-NBRは、その両者の割合が5～95/95～5、特に30～70/70～30(重量比)となるように併用するのが好ましい。

【0017】本発明においては、その他のゴム、樹脂としては、例えばNBRやブタジエンゴム(BR)などのジエン系ゴム、シンジオタクチック1,2-ポリブタジエン(RB)やPE等の樹脂などを例示できる。尚、本発明においては発泡性を高め、発泡体の硬度を上げるために、ポリエチレン(以下PEという)をブレンドすると一層効果的である。ただし、H-NBR、PMCE・H-NBRにPEをブレンドしただけでは、接着性の改善ができないため、靴底材としては不適切である。

【0018】本発明において上記以外に、例えばシリカ等の充填剤、ステアリン酸などの加工助剤、酸化防止剤、オゾン劣化防止剤などの老化防止剤、ナフテン系オイルなどの可塑剤、ジクミルパーオキサイドやジブチルパーオキサイド等の過酸化物質架橋剤、アゾジカルボンアミドやジニトロソペンタメチレンテトラアミンなどの発泡剤などを配合することができる。本発明で得られる靴底用発泡体の比重は0.45以下、特に0.35以下が好ましく、用途によっては比重0.25以下が好ましい場合もある。

【0019】本発明の靴底の成型方法としては一般的な靴底成型方法(加熱加圧成型法)を適用することができ

る。この方法は、底意匠のついた金型を使用する成型方法で靴底発泡体の多くはこの成型方法で作製される。しかし、この成型方法で高発泡な成型品を得る場合には、成型品に歪みが生じることがある。これは、意匠凹凸形状の差により発泡度が異なる為である。

【0020】上記を考慮すると、より良好な成型品を得るためには、2次加熱成型加工法により行なう方がよい。2次加熱成型加工とは、一度、加熱加圧成型法により架橋発泡させた材料を再度加熱し軟化させ、適宜圧縮させた後、冷却する成型加工方法をいう。この2次加熱成型加工の際には、中間底（ミッドソール）と呼ばれるクッション部材やシャンク部材などの他部材との接着・成型を同時に行なうことも可能である。これにより、商品価値の向上やデザインの自由度が広がるほか、成型工程を簡略化できる。

【0021】

【実施例】以下に本発明の実施例を例示するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

【0022】実施例1～7及び比較例1～6

表1～2に示す材料をニーダー密閉式混練機で10分程度混練し、混練物を縦×横×厚さ＝150mm×150mm×10mmのサイズ of 金型に入れて、160℃で加熱加圧成型する。プレス時間は、比重が0.35以下になるように配合によって調整した。この発泡体を30%の圧縮率で2次加熱成型（加熱プレス7分、冷却15分）を実施して熱成型試料を作製した。表3～4に性能評価結果を示す。

【0023】

【表1】

	実 施 例						
	1	2	3	4	5	6	7
H-NBR	70	50	50	50	40	10	50
PZnMA・H-NBR	20	25	25	25	45	70	26
PE	0	22	15	5	0	0	0
EVA	10	3	10	20	15	20	24
シリカ	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
ステアリン酸	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
老化防止剤	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
ナフテン系オイル	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
ジクミルパーオキサイド	0.5	0.8	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
アゾジカルボンアミド	4.0	4.0	4.0	4.0	3.5	3.5	3.5

【0024】

【表2】

	比 較 例					
	1	2	3	4	5	6
H-NBR	70	50	50	50	90	0
PZnMA・H-NBR	30	25	25	20	0	90
PE	0	25	23	0	0	0
EVA	0	0	2	30	10	10
シリカ	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
ステアリン酸	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
老化防止剤	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
ナフテン系オイル	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
ジクミルパーオキサイド	1.0	0.8	0.8	0.5	0.5	0.5
アゾジカルボンアミド	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0

【0025】表3～4に、加工性、比重、表面硬度（JIS-C硬度）、耐摩耗性、接着性、ウェットグリップ性の性能評価結果を記載した。表3～4において、○は目標を満足するもの、×は目標を満足しないものである。尚、硬度の目標値は60～75度、耐摩耗性は0.45cm³以下、接着強度は55N/inch以上、グリップ性は0.60以上である。加工性において、○は生産上問題のない状態であり、×は生産が困難なレベルであることを示す。耐摩耗性は、アクロン摩耗試験法（British Standard 903規格に準じる）により測定した1000回転あたりの摩耗体積の絶対値である。

接着性は、T型剥離試験法（JIS K6854に準じる）により測定した。接着処方は、実際のシューズ成型時と同様であり、接着剤にはウレタン系またはクロロプレン系のゴムのりを使用した。表3～4中に記載している剥離状態は、○は試料の材料破壊を示し、×は試料界面剥離を示す。グリップ性は、濡れた鉄板の上に試料を載置し、試料の上に80kgfの錘を載せ、該錘を引っ張って移動させた際に、ロードセルが示した初期ピーク値より最大静止摩擦係数を求めた。

【0026】

【表3】

	実 施 例						
	1	2	3	4	5	6	7
加工性	○	○	○	○	○	○	○
比重	0.29	0.25	0.30	0.34	0.32	0.34	0.34
硬度 (JIS-C)	62	69	67	68	65	66	66
耐摩耗性 (cm ³)	0.28	0.24	0.38	0.43	0.40	0.42	0.44
接着強度 (N/inch)	60.8	59.4	64.3	68.9	64.3	67.2	68.9
剥離状態	○	○	○	○	○	○	○
グリップ性	0.68	0.63	0.69	0.74	0.69	0.71	0.74

【0027】

【表4】

	比 較 例					
	1	2	3	4	5	6
加工性	×	○	○	○	○	○
比重	—	0.25	0.25	0.34	0.34	0.31
硬度 (JIS-C)	—	69	71	68	58	61
耐摩耗性 (cm ³)	—	0.15	0.19	0.66	0.52	0.58
接着強度 (N/inch)	—	45.1	52.3	74.5	60.3	60.8
剥離状態	—	×	×	○	○	○
グリップ性	—	0.56	0.60	0.85	0.90	0.92

【0028】実施例1～7とも加工性、比重、硬度、耐摩耗性、グリップ性の目標値をクリアし、接着性も良好である。

【0029】比較例1は、H-NBRとPMCE・H-NBRによる配合であるが、加工性が非常に悪い。よって、機能面評価は実施しなかった。比較例2は、H-NBRとPMCE・H-NBRを主成分とする配合にPEを添加している。高発泡体にしても硬度は問題ないが、接着性、ウェットグリップ性が劣る。比較例3は、H-NBRとPMCE・H-NBRを主成分とする配合にPEを添加し、さらにEVAを2重量部添加している。EVAの添加量が少ないため、接着性が悪くウェットグリップ性の改善効果が小さい。

【0030】比較例4は、H-NBRとPMCE・H-

NBRを主成分とする配合にEVAを30重量部添加している。EVAの添加量が多くなると耐摩耗性が低下する。比較例5は、H-NBRにEVAを添加した配合であるが、硬度が低く耐摩耗性が悪い。比較例6は、PMCE・H-NBRにEVAを添加した配合であるが、耐摩耗性が悪い。

【0031】

【発明の効果】本発明の発泡体は、高発泡で軽量であり、高強度、安定性、クッション性、グリップ性に優れ、比重0.45以下、特に比重0.35以下でも靴底材としての十分な機能性を有している。本発明の発泡体は、軽量スポーツ靴の靴底用発泡体として極めて有効である。

フロントページの続き

(72)発明者 上村 拓郎
兵庫県神戸市中央区港島中町7丁目1番1
株式会社アシックス内

Fターム(参考) 4F050 AA01 BA33 BA43 BA56 HA53
HA58 HA73 HA82 JA01
4F074 AA05 AA12A AA12D AA22A
AA97 BA13 BA16 CA24 CA30
CC22X DA02 DA45
4J002 AA00Z AC00Z AC11W BB06Y
BF03Y BN13X GC00